

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



534037

(43) Date de la publication internationale  
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/044082 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C09J 103/02

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003158

(22) Date de dépôt international :

24 octobre 2003 (24.10.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/13910 6 novembre 2002 (06.11.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
ROQUETTE, Freres [FR/FR]; f-62136 LESTREM (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :  
GOMBERT, Hervé [FR/FR]; 476, rue Froide, F-62232\_HINGES (FR). LADRET, Marika [FR/FR]; 2, rue de la Chapelle, F-59840 Lompret (FR). CORRIETTE, Pascal [FR/FR]; 33 rue Bournoville, f-59660 Merville (FR). HOUZE, Régis [FR/FR]; 3, Chemin Madame, f-59551 Tourmingnies (FR). BOUXIN, Christian [FR/FR]; 98, rue de L'arbe de Paradis, f-59274 Marquillies (FR).

(74) Mandataire : BOULINGUIEZ, Didier; Cabinet Plasseraud, 65,67 rue de la victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*
- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: AQUEOUS ADHESIVE COMPOSITION BASED ON LEGUME STARCH

(54) Titre : COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE LEGUMINEUSES.

(57) Abstract: The invention concerns an adhesive composition characterized in that it comprises an aqueous dispersion having a primary part, consisting essentially of a gelatinized starch, and a secondary part, comprising essentially a non-gelatinized starch and/or a swollen starch, wherein the starch of the secondary part is a native legume starch, and the starch of the primary part is optionally a native or modified legume starch, said legume starches having an amylose content ranging between 30 and 52 %. The invention also concerns the method for preparing such a composition, comprising its use, assembling the parts and drying and satisfying the requirements of modern fast machinery.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition adhésive caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant une partie primaire, constituée essentiellement d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire, comportant essentiellement un amidon non gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans laquelle l'amidon de la partie secondaire est un amidon de légumineuses natif, et l'amidon de la partie primaire est éventuellement un amidon de légumineuses natif ou modifié, lesdits amidons de légumineuses ayant une teneur en amylose comprise entre 30 et 52%. L'invention a également pour objet le procédé de mise en oeuvre d'une telle composition, comprenant son application, l'assemblage des parties et le séchage et satisfaisant aux exigences des machines modernes et rapides.

WO 2004/044082 A1

COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE  
LEGUMINEUSES

La présente invention concerne de nouvelles  
5 compositions adhésives aqueuses élaborées  
essentiellement à partir d'amidons de légumineuses.

L'invention concerne plus particulièrement de  
nouvelles compositions adhésives aqueuses à base  
d'amidon de légumineuses conçues notamment pour la  
10 fabrication de cartons ondulés.

Elle vise aussi un procédé de préparation de  
carton ondulé faisant appel à de telles compositions  
constituées essentiellement d'amidon de légumineuses, en  
partie primaire et / ou secondaire.

15 Elle concerne encore le carton ondulé ainsi  
obtenu.

Par « amidon » au sens de la présente invention,  
on entend toute sorte d'amidon, en particulier de toute  
origine, y compris les amidons de céréales comme celui  
20 de blé, les amidons de tubercules. Les amidons selon  
l'invention peuvent avoir différents degrés de pureté,  
notamment des amidons présentant une richesse en amidon  
élevée, en particulier supérieure à 90% (sec/sec),  
parallèlement à une teneur très faible, par exemple  
25 inférieure à 1% (sec/sec) en matières colloïdales et en  
résidus fibreux.

De manière préférentielle, la richesse en amidon  
est supérieure à 95%, de préférence encore supérieure à  
98% (sec/sec).

30 Parallèlement, la teneur en protéines est faible,  
soit inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%,  
préférentiellement encore comprise entre 0,1 et 0,35%  
(sec/sec).

Les amidons utilisés selon l'invention peuvent être soit à l'état natif, soit à l'état modifié.

Par « légumineuses » au sens de la présente invention, on entend plus particulièrement la famille  
5 des papilionacées, dont les représentants les plus importants sont le haricot, le pois, la lentille, la fève, la luzerne, le trèfle, le lupin.

Par « amidon de légumineuses » au sens de la présente invention, on entend les amidons extraits de  
10 légumineuses et, en particulier, de pois, présentant notamment une richesse en amidon élevée, en particulier, supérieure à 90% (sec/sec), parallèlement à une teneur très faible, par exemple inférieure à 1% (sec/sec) en matières colloïdales et en résidus fibreux.

15 De manière préférentielle, la richesse en amidon est supérieure à 95%, de préférence encore supérieure à 98% (sec/sec).

Parallèlement, la teneur en protéines est faible, soit inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%,  
20 préférentiellement encore comprise entre 0,1 et 0,35% (sec/sec).

Par « compositions adhésives aqueuses » au sens de la présente invention, on entend toute composition adhésive aqueuse, destinée notamment à la confection de  
25 cartons ondulés, comportant une partie d'amidon solubilisé, dite support ou primaire, présentant des propriétés suspensives suffisantes, notamment vis-à-vis d'amidon granulaire, et une partie d'amidon non solubilisé et / ou seulement hydraté, soit se trouvant à  
30 l'état de granules insolubles et / ou de granules au moins partiellement gonflés, également appelée partie secondaire.

Par exemple, de telles compositions faisant appel, en partie secondaire, à un amidon à l'état de granules

insolubles, sont le plus souvent élaborées selon les principes connus de l'homme de l'art sous le nom de « procédé Stein-Hall ».

En vertu des règles qui caractérisent ledit procédé, on met en présence au moins un amidon, de l'eau et un agent alcalin. On chauffe le tout, par exemple, modérément en cuve ouverte et à la vapeur vive ou, plus violemment au moyen d'un cuiseur continu, de façon à obtenir une solution colloïdale alcaline présentant notamment des caractéristiques rhéologiques et de capacité de maintien en suspension de particules insolubles et / ou seulement hydratées, adaptées.

Cette procédure constitue un mode de préparation de la partie dite « primaire » ou « support ».

Selon d'autres règles du procédé « Stein-Hall », on prépare, à la température d'alimentation de l'eau, une dispersion rassemblant au moins eau et amidon granulaire. Le plus souvent, on leur associe un dérivé du bore, couramment, le borax. Le lait obtenu constitue la partie « secondaire ».

On procède à un mélange soigneux des parties primaire et secondaire selon diverses modalités, par exemple, de procédures continues ou discontinues.

Selon une procédure voisine, il est possible d'ajouter successivement, à la partie primaire, eau et amidon granulaire et, le plus fréquemment, le borax.

Ce procédé « Stein-Hall » est le plus ancien. Encore très répandu, il permet la préparation de compositions aqueuses d'adhésifs dont l'extrait sec final, paramètre essentiel, varie, dans la pratique courante, entre 20 et plus de 30%.

Un autre procédé, comportant une partie primaire avec amidon solubilisé, et une partie secondaire avec un amidon sous forme de granules insolubles, est connu sous

le nom de procédé « PRISTIM® » (brevet européen EP 0 229 741, au nom de la Demanderesse). Dans le cadre de ce procédé, la partie primaire, ou support, est préparée par augmentation sensible de la température et sans agent alcalin.

Selon un autre procédé encore, connu sous le nom de procédé « Minocar », la partie primaire est associée à une dispersion d'amidon partiellement gonflé (brevet européen EP 0 038 627).

Quelque soit le moyen choisi permettant d'accéder à l'existence de parties primaire et secondaire, l'évolution technologique des matériels a conduit l'homme de l'art à s'orienter vers des compositions adhésives aqueuses à extraits secs élevés.

Une telle démarche offre l'intérêt de diminuer la quantité d'eau à évaporer et de parvenir à un bilan calorique plus favorable.

Le procédé « Stein-Hall » a notamment été décliné de cette façon dans de nombreux brevets. On peut citer :

- Le brevet français FR 2,386,593 qui revendique des compositions adhésives présentant un extrait sec compris entre 10 et 40% en poids,

- Le brevet européen EP 0,376,301 qui revendique des compositions particulières dont les matières sèches peuvent aller jusqu'à 60%,

- Le brevet US 4,787,937 qui revendique une composition adhésive où un amidon riche en amylose participe au support, et une fécule de manioc à la partie secondaire.

On constate que de nombreuses démarches basées sur l'augmentation de l'extrait sec de la composition adhésive, s'appuient sur l'utilisation majeure d'amidon de maïs, éventuellement d'amidon de blé.

Dans le cadre de ces différentes solutions, la richesse en amylose de l'amidon de la partie primaire peut être très variable soit, conventionnelle, avec 20 à 28% d'amylose, ou beaucoup plus élevée et pouvant  
5 atteindre 70% et plus.

Par contre, seuls les brevets européens EP 0 627 477 et EP 0 849 342 prévoient l'usage d'un amidon présentant une teneur en amylose élevée pour la partie secondaire.

10 Pour le premier, l'amidon, modifié, contient au moins 40%, de préférence 50%, d'amylose. Dans le second, l'amidon contient plus de 60% d'amylose.

Une autre solution attrayante consiste à utiliser la féculé de pomme de terre dans la partie secondaire,  
15 qu'elle soit modifiée ou non.

Si de telles formulations présentent l'intérêt du « double kiss » (faculté de décollage / recollage), il est absolument impératif de prévoir, pour la partie primaire ou support, une matière amylacée autre que  
20 celles issues de féculé de pomme de terre.

En effet, la féculé de pomme de terre solubilisée ne possède pas, aux extraits secs considérés, qu'elle soit modifiée ou non, chimiquement ou physiquement, une capacité suffisante de maintien en suspension des  
25 granules de matière amylacée de la partie secondaire, quelle qu'en soit la nature, notamment si celle-ci est, elle-même, de la féculé de pomme terre native.

Cet aspect a pour conséquence directe la nécessité, pour ces compositions, de la fourniture d'au  
30 moins deux matières amylacées différentes ce qui, dans le cadre des installations actuelles de réception et de préparation, notamment continue, constitue un inconvénient important à leur utilisation.

Sur un autre plan, on constate que les approvisionnements en fécule de pomme de terre deviennent difficiles, essentiellement, de par les coûts d'extraction ainsi que par la réglementation qui lui est appliquée.

Comparativement, parmi les diverses sources de matières amylacées, celles constituées par les amidons de légumineuses, notamment de pois, peuvent être considérées comme facilement accessibles dans de bonnes conditions, en particulier économiques.

Le brevet US 4,942,191 s'intéressait déjà à la participation de farines de pois dans la formulation de colles industrielles comportant des résines formolées, notamment destinées à la fabrication de matériaux contreplaqués.

Le brevet US 4,587,332 revendique essentiellement un amidon de blé, dit « B », connu aussi de l'homme de l'art sous l'appellation d'« amidon second », de viscosité réduite, notamment obtenue par hydrolyse, mais décrit aussi un amidon de pois modifié, sujet aux mêmes contraintes de viscosité. L'amidon de pois préconisé présente une certaine richesse en substances colloïdales et en protéines.

Sont ensuite revendiqués, dans ce brevet, la contribution de l'amidon de blé second (fraction B), modifié, préféré ou de l'amidon de pois modifié dans la partie primaire d'une composition adhésive pour cartons ondulés, ainsi que les cartons ondulés obtenus.

Sur des bases relativement similaires, le brevet européen EP 0 627 478 envisage, dans sa description, la participation, entre autres amidons, d'amidons de pois dans la partie primaire, ou support, mais seuls, sont considérés des amidons présentant une richesse en

amylose très élevée, supérieure à 60%, de préférence supérieure à 70%.

Dans un esprit voisin, le brevet européen EP 0 849 342 revendique l'intervention, cette fois dans la partie secondaire, d'un amidon dont la richesse en amylose est supérieure à 60%, et de façon telle que la teneur en amylose, calculée par rapport à l'amidon total, soit au moins de 15%. Il évoque aussi, dans un tel contexte, la source de tels amidons que peut constituer le pois.

Le brevet EP 0 627 477 revendique, lui, la participation, dans la partie secondaire, d'un amidon dont la richesse en amylose reste élevée, soit supérieure à 40%, de préférence 50%, amidon pour lequel une modification chimique est obligatoirement requise, notamment par oxydation, hydrolyse, estérification ou autre pour autoriser un collage à vert ou « tack » convenable, ainsi qu'une vitesse de machine susceptible d'être augmentée. Il y est notamment précisé, par la citation des enseignements du brevet US 3,532,648, qu'un apport, même partiel, dans la partie secondaire, d'un amidon, non transformé, dont la richesse en amylose est supérieure à 35%, permet d'améliorer la résistance à l'eau mais est accompagné d'une réduction de la vitesse de la machine, incompatible avec les exigences actuelles.

Sur les différentes bases énoncées ci-dessus, on a pu constater que l'augmentation de la matière sèche constitue un moyen qui a montré ses limites lors des opérations d'assemblage sur des matériels modernes. Si ces limites, révélées, sont variables selon les matières utilisées, elles n'en sont pas moins réelles, et constituent autant d'inconvénients, qu'il s'agisse de manifestations à la réalisation de la partie support, à



la préparation de la composition adhésive dans son ensemble, de ses caractéristiques rhéologiques, de son comportement sur machine, critère d'autant plus important que ladite machine est rapide, ou des performances qu'elle autorise.

Il faut en effet considérer que la qualité des collages est tributaire, à la fois, des vitesses des machines, et des caractéristiques et propriétés de la composition adhésive.

Les critères relatifs à la viscosité ou à la rhéologie devenant sévères, les caractéristiques des compositions s'y rapportant doivent évoluer de façon étroite pour une circulation satisfaisante de la composition adhésive, dans les différents éléments matériels, opérationnels ou de stockage.

En particulier, l'évolution des caractéristiques rhéologiques doit être suffisamment faible pour que la composition adhésive conserve une viscosité convenable, nécessaire à son bon positionnement sur le sommet de la cannelure, ainsi qu'à un accrochage adéquat sur le papier, notamment par une pénétration adaptée.

Au-delà, pour l'homme de l'art, les nécessités de collage dit « à vert », ou « instantané », ou encore de « tack », sont particulièrement impérieuses du fait de l'augmentation des vitesses et de la réduction des temps de maintien de température et de pression.

L'homme de l'art est d'autant plus sensible à ces aspects qu'il souhaite aussi réduire les coûts énergétiques.

Ces considérations acquièrent un caractère plus aigu quand la fabrication concernée s'avère difficile. On peut en effet considérer, en toute généralité, que la fabrication de carton dit « simple face » (SF) ou « double face » (DF) ne recèle pas de difficulté majeure

et, qu'en revanche, celle de cartons « double-double » (DD) ou « triple cannelure », de micro-cannelures et / ou de cartons lourds, comporte de nombreuses difficultés.

5 De cet examen, on peut conclure que l'homme de l'art ne dispose pas aujourd'hui de moyens conduisant à des compositions adhésives capables de satisfaire à toutes les exigences engendrées par les nécessités d'un bon fonctionnement sur les machines modernes  
10 d'assemblage, notamment de grande rapidité, qui soient à la fois :

- simples, en regard de l'importance accordée à la réduction du nombre des matières, voire l'unicité de la matière amylacée, notamment dans le cadre  
15 d'installations de préparation automatiques et / ou continues,

- peu onéreux ou, pour le moins, de coûts réduits, par comparaison à ceux inhérents, par exemple, à l'utilisation de la fécule de pomme de terre,

20 - libres en termes d'approvisionnement et de réglementation,

- performants, au constat des limites révélées par l'amidon de maïs, même riche en amylose, en particulier à l'élévation de matière sèche.

25 Au-delà, les fabricants de cartons ondulés sont confrontés, de manière courante, à des commandes relatives à des cartons ondulés présentant une résistance à l'eau. Ils disposent, pour ces cahiers de charges particuliers, de formules adaptées, comprenant  
30 des résines et des matières amylacées particulières, approvisionnées à cette seule fin, multipliant le nombre de produits amylacés.

Cet aspect revêt un caractère d'incohérence dans la mesure où l'approvisionnement multiple est à

confronter à une production de cartons ondulés résistants à l'eau souvent mineure, en termes de quantités et de proportions, face aux productions traditionnelles largement majoritaires.

5 Un problème technique majeur et prioritaire vient s'y ajouter, consistant à intégrer les nécessités de salubrité et de santé publique à la performance globale des cartons résistants à l'eau. La problématique est  
10 aiguë par le fait que cette propriété est couramment garantie par l'usage de résines formolées. Elle est heureusement acquise grâce à des résines formolées présentant des quantités de formol libre de plus en plus faibles, permettant de limiter sensiblement les émanations.

15 On constate que, dans cette optique, les résines pauvres en formol libre sont relativement nombreuses sur le marché. Le choix peut être notamment guidé par la nature de la matière première, sans que l'on puisse espérer en gommer les inconvénients.

20 Si le soin permanent apporté a permis de réduire très sensiblement le niveau d'émanations, l'importance et la gravité des atteintes à la santé sont telles que chacun souhaite leur disparition pure et simple.

De ce point de vue, et d'une manière assez  
25 générale, l'homme de l'art n'a pas encore appris à se passer de ces résines dans la mesure où les solutions qui lui ont été proposées sont peu nombreuses.

Dans cet esprit de suppression, on retient les brevets européens EP 0 627 477, EP 0 627 478 et  
30 EP 0 849 342, déjà cités, qui proposent l'élaboration de compositions adhésives ne comportant pas de dérivés formolés.

Mais, bien qu'ayant le mérite de propositions soucieuses de la santé des manipulateurs et des

consommateurs, ils n'y parviennent qu'au prix d'inconvénients majeurs :

- Celui du coût : en effet, le brevet européen EP 0 627 477 propose l'utilisation d'un amidon riche en amylose (teneur au moins égale à 40%), pour lequel la  
5 modification chimique, passage obligé, est onéreuse. Les exemples considèrent en outre, essentiellement, un amidon de maïs dont la richesse en amylose est d'environ 50%, matière première renforçant le coût, ceci dans le  
10 cadre de l'amidon secondaire, fraction largement majoritaire de la totalité de l'amidon.

Les brevets EP 0 627 478 et EP 0 849 342, décrivent l'utilisation d'amidons dont la richesse en amylose est supérieure à 60%, issus de plantes  
15 particulières renfermant un génotype favorable à la production d'amylose. Ces plantes, maïs, pois, orge ou riz demandent une culture particulière, lourde, complexe et coûteuse.

- Celui de l'approvisionnement: les brevets  
20 européens concernés ne décrivent pas expressément l'unicité de la matière première. En effet, les différentes revendications principales portent sur l'un ou l'autre des composants, de la partie primaire ou de la partie secondaire, participant à l'hétérogénéité des  
25 matières, ou l'encourageant.

- Celui des performances : le critère exposé pour conclure à la conformité de la composition adhésive vis-à-vis de la résistance à l'eau, est constitué par le test dit de « Pin Adhesion » humide, test ne  
30 correspondant pas forcément aux critères utilisés dans d'autres régions du monde, notamment en Europe, où une norme européenne existe, est appliquée et exprimée sous la forme du test « FEFCO n°9 », ni à leur sévérité.

Au vu de ces aspects, la société demanderesse considère que lesdits brevets ne sont l'expression que de solutions partielles et imparfaites au problème posé.

De façon synthétique, on peut affirmer qu'il  
5 existe une première nécessité à mettre en place des compositions aqueuses adhésives qui puissent satisfaire à toutes les exigences, présentées par les matériels modernes, notamment en termes de rhéologie et de performances, qui soient simples de mise en œuvre, qui  
10 soient d'un coût raisonnable et, parallèlement, faciles d'accès en termes d'approvisionnement et de réglementation.

Il existe une seconde nécessité à élaborer des compositions adhésives susceptibles de développer des  
15 joints de colle résistants à l'eau qui fassent appel à la même matière première, avec l'espoir de l'unicité totale de l'approvisionnement et, parallèlement, soucieuse de l'environnement et de la santé publique.

Or, il est du mérite de la Demanderesse d'avoir  
20 établi que de telles compositions, répondant à l'ensemble de ces contraintes, peuvent être élaborées à partir d'amidons de légumineuses, notamment d'amidons de pois, au sens de la présente invention.

En d'autres termes, la présente invention concerne  
25 de nouvelles compositions aqueuses adhésives parfaitement adaptées aux machines prévoyant un développement rapide du collage.

Elle vise aussi l'amélioration des caractéristiques dites de collage à vert, de  
30 développement du collage sur les dites machines réputées rapides, de qualité de l'assemblage, notamment en termes de résistance du joint de collage, ainsi que d'autres liées, par exemple, au comportement du carton ondulé réalisé à la coupe en bout de machine d'assemblage, à la

facilité de mise en forme, ou encore à la pérennité des collages et des formes.

Elle concerne encore des compositions adhésives particulières, aptes à la réalisation d'assemblages résistants à l'eau.

Plus précisément, une composition adhésive selon l'invention, satisfaisant à la première série de contraintes, relatives aux exigences des matériels modernes, notamment en termes de rhéologie et de performances, est caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant une partie primaire, constituée essentiellement d'un amidon solubilisé, et une partie secondaire, comportant essentiellement un amidon se trouvant à l'état de granules insolubles et / ou de granules au moins partiellement gonflés, dans laquelle l'amidon de la partie primaire comprend un amidon choisi dans le groupe constitué par les amidons de légumineuses natifs et modifiés, les amidons de céréales natifs et modifiés, et les amidons de tubercules natifs et modifiés, seuls ou en mélange entre eux.

Avantageusement selon l'invention, lorsque l'amidon de la partie primaire comprend un amidon de légumineuses, l'amidon de la partie secondaire est alors choisi dans le groupe constitué par les amidons de légumineuses natifs, les amidons de céréales et de tubercules natifs et modifiés ayant de préférence une teneur en amylose inférieure à 35% (préférentiellement 30%, plus préférentiellement 27%, plus préférentiellement encore 25%), seuls ou en mélange entre eux.

Egalement avantageusement selon l'invention, lorsque l'amidon de la partie primaire est un amidon de céréales ou de tubercules natif ou modifié, l'amidon de

la partie secondaire comprend au moins un amidon de légumineuses natif.

Avantageusement selon l'invention, lesdits amidons de légumineuses présentent par ailleurs une pureté  
5 supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, et plus préférentiellement encore supérieure à 98%, parallèlement à des teneurs inférieures à 1% (sec/sec) en matières colloïdales et / ou résidus fibreux, et inférieures à 1% (sec/sec) en protéines, et une teneur  
10 en amylose comprise entre 30 et 52% (sec/sec).

Cette teneur est notamment supérieure à 30,5%, de préférence supérieure à 31%, et notamment inférieure à 45%, de préférence inférieure à 40%. Elle est avantageusement comprise entre 31,5 et 39,5%.

15 L'invention concerne également une composition adhésive caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant une partie primaire, constituée essentiellement d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire, comportant essentiellement un  
20 amidon non gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans laquelle l'amidon de la partie secondaire est un amidon de légumineuses natif, et l'amidon de la partie primaire est éventuellement un amidon de légumineuses natif ou modifié.

25 Avantageusement selon l'invention, lesdits amidons présentent une pureté élevée, supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, plus avantageusement encore supérieure à 98%, parallèlement à des teneurs faibles, par exemple et respectivement, inférieure à 1%  
30 (sec/sec) en matières colloïdales et en résidus fibreux, et inférieure à 1% en protéines, et une teneur en amylose comprise entre 30 et 52%.

Cette teneur est notamment supérieure à 30,5%, de préférence supérieure à 31%, et notamment inférieure à

45%, de préférence inférieure à 40%. Elle est avantageusement comprise entre 31,5 et 39,5%.

De préférence, ladite composition comprend entre 10 et 40%, en poids, d'amidon de légumineuses, entre 0,3 à 5%, en poids, d'une substance alcaline, ces pourcentages étant exprimés par rapport à la totalité de ladite composition. Elle comprend en outre, avantageusement, entre 0,01 à 5%, en poids par rapport à l'amidon total, de borax ou de tout autre composé chimique porteur de bore.

Au-delà, une composition adhésive selon l'invention et répondant à un ensemble de contraintes, tant en termes d'exigences élevées liées aux matériels modernes qu'en termes de résistance à l'eau, est caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'une résine choisie dans le groupe constitué des résines formolées et des résines synthétiques non formolées.

Selon une autre variante, une composition adhésive selon l'invention, satisfaisant les critères de résistance à l'eau, mais aussi d'hygiène et de salubrité publique, est caractérisée en ce qu'elle est, de préférence, exempte de résine formolée ou même de résine synthétique, et comprend une quantité efficace d'un agent chimique choisi parmi les sulfates, notamment, de zinc, d'alumine ou de cuivre, les composés porteurs de zirconium ou le phosphate de diammonium.

Par « quantité efficace », on entend ici une quantité de résine ou d'agent chimique au moins égale à celle permettant à ladite composition adhésive de conférer au carton ondulé final de bonnes propriétés de résistance à l'eau selon le test FEFCO n°9.

Il est encore du mérite de la demanderesse de proposer un procédé de préparation de carton ondulé



adapté aux dites compositions, caractérisé en ce qu'il comprend, au moins une fois, les étapes consistant à distribuer la composition adhésive selon l'invention sur les sommets des cannelures d'une bande de papier préformée, à appliquer un papier ou carton plat sur les sommets de cannelures ainsi revêtus et à procéder à un séchage.

Il est ainsi aisé, par l'usage de compositions selon l'invention et par des moyens adaptés, de confectionner des cartons ondulés satisfaisant aux exigences de la technique, y compris pour la préparation de cartons souvent définis et connus de l'homme de l'art sous les appellations de cartons « double face », « triple cannelure », ou de cartons dits lourds, soit de grammage (masse au mètre carré) élevé, ou encore présentant un nombre de cannelures supérieur à 3, et / ou des micro-cannelures.

En d'autres termes, l'amidon de légumineuses, plus particulièrement de pois, au sens de l'invention, constitue, comme il est souhaité, un moyen simple, notamment, de par l'unicité autorisée de la matière amylacée, peu onéreux, aisément approvisionné, exempt de réglementation sévère, performant, dès lors que, dans le cadre de formulations adaptées, ledit amidon de légumineuses, et plus particulièrement, de pois représente une proportion significative de la matière amylacée présente dans la composition adhésive.

Il est aussi du mérite de la demanderesse d'avoir constaté que, de façon surprenante et inattendue, les objectifs de résistance à l'eau des joints de colle liés à l'utilisation de résines pauvres en formol libre, ou à l'absence totale de résine formolée, et même, de toute résine de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe, peuvent être atteints de façon satisfaisante par l'usage

de compositions adhésives conçues sur la base essentielle d'amidons de légumineuses, plus particulièrement, d'amidons de pois.

5 Plus particulièrement, selon qu'elles contiennent une résine formolée ou non, un agent de résistance à l'eau non synthétique et non formolé judicieusement choisi, elles sont susceptibles de répondre aux exigences particulières de résistance et de ne pas nuire à l'environnement, ni desservir les conditions d'hygiène  
10 et de salubrité.

Il a été en outre constaté que tous les amidons de légumineuses utilisables selon l'invention pouvaient convenir pour de telles formulations.

15 Plus spécifiquement, on a pu noter qu'un amidon de pois, dont la richesse en amylose est inférieure à 52%, de préférence inférieure à 45%, utilisé dans la partie primaire contribuait à améliorer sensiblement les propriétés rhéologiques de la composition adhésive.

20 De la même manière, l'usage d'un amidon de pois, dont la richesse en amylose est inférieure à 52%, de préférence inférieure à 45%, dans la partie secondaire, en tout ou partie, permet d'améliorer sensiblement le « tack », le collage dit « à vert », la vitesse de développement du collage et la qualité dudit collage.

25 Il est ainsi constaté que le fait de prévoir un amidon de légumineuses, plus particulièrement un amidon de pois, tant en partie primaire que secondaire de la composition adhésive selon l'invention, a pour effet d'agir de façon très positive sur l'ensemble des  
30 critères énoncés plus haut, soit d'améliorer l'ensemble des paramètres de fonctionnement ainsi que toutes les caractéristiques utiles aux cartons ondulés.

La Demanderesse considère par ailleurs qu'il est tout à fait possible, à la plus grande satisfaction de

l'utilisateur, de se satisfaire, pour la préparation de compositions adhésives selon l'invention, de l'utilisation d'amidons de pois non modifiés, en particulier, chimiquement...

5 Il est toutefois bien clair que des amidons de légumineuses modifiés, éthérifiés, estérifiés ou réticulés notamment, peuvent être utilisés en partie primaire, tout en sachant que leur emploi n'est pas justifié en partie secondaire.

10 En effet, ces matières, qui sont normalement d'un coût plus élevé, sont, contrairement aux enseignements du brevet US 5 454 863, difficilement justifiables en partie secondaire, en regard de l'absence d'intérêt technique face aux amidons de légumineuses natifs. Par  
15 contre, elles trouvent leur justification, au sein de la partie primaire, dans une amélioration supplémentaire des propriétés rhéologiques et dans la stabilité des colles mais un gain en termes de collage « à vert », de développement de ce collage, de qualité du collage fini  
20 et de sa résistance, comparativement aux caractéristiques développées par des amidons non modifiés.

Il est aussi tout à fait possible d'utiliser des amidons de pois partiellement oxydés ou hydrolysés par  
25 l'action d'au moins un acide ou d'une enzyme, en particulier pour l'élaboration de la partie primaire, de façon à en adapter la viscosité ou à en augmenter la concentration à la préparation. Une autre solution avantageuse visant le même objectif d'ajustement de la  
30 viscosité du primaire, ou d'augmentation de sa concentration à la préparation, et permettant par ailleurs de conserver la même matière pour les parties primaire et secondaire, consiste à préparer le support en utilisant un dispositif de cuisson dit « à vapeur

directe » pour la mise en solution de l'amidon de la partie primaire, notamment en continu.

De telles dispositions visant la réduction de la viscosité ont le mérite de permettre une augmentation de la matière sèche qui, dans le cadre de la mise en place de l'amidon de pois, conduit à une capacité de développement du collage plus rapide, sans que cela nuise aux caractéristiques rhéologiques des compositions adhésives concernées.

D'autres opérations de modifications sont possibles, telles que physiques comme, par exemple, les opérations thermiques connues de l'homme de l'art sous le nom d' « Annealing ou de « Hot Moisture Treatment (HMT) », thermomécaniques comme la prégélatinisation sur tambours sécheurs ou l'extrusion.

De manière particulièrement avantageuse, il peut être envisagé d'associer à l'amidon de légumineuses, natif ou modifié, au moins un agent plastifiant choisi parmi les acides hydroxycarboxyliques, leurs sels et dérivés, notamment parmi les lactates et les gluconates, la glycérine, l'éthylène glycol, le propylène glycol, les polyéthylène glycols (PEG), les polypropylène glycols (PPG) et en particulier les représentants de ces deux familles ayant une masse moléculaire inférieure à 3000, l'urée et / ou les nitrates.

Les taux de plastifiant introduits sont préférentiellement compris entre 0,1 et 20%, comptés par rapport à l'amidon, de préférence compris entre 1 et 15%, de préférence encore compris entre 2 et 10%.

Un certain nombre de matières polymères polyhydroxylées, présentant généralement de fortes viscosités, connues pour de tels usages comme les dérivés de la cellulose, des alcools de polyvinyle, des acétates de polyvinyle ou de la polyvinyl-pyrrolidone

peuvent constituer un apport complémentaire, notamment à la partie primaire.

Les différents aspects de la présente invention, relatifs à la formulation et à l'élaboration de compositions adhésives usuelles, vont être décrits de façon plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent, qui ne sont aucunement limitatifs.

Sur un autre plan, mais conséquemment aux constatations particulièrement encourageantes faites à partir de l'élaboration de telles compositions adhésives entièrement formulées avec différentes qualités d'amidons de pois, présentant des taux d'amylose variables, notamment compris entre 30 et 52%, les travaux menés ont trouvé, toujours dans le souci majeur de l'unicité de la matière première et de l'approvisionnement, une suite dans l'étude et la mise au point de formules spécifiquement destinées à la résistance à l'eau.

Plus précisément, il a été observé que tous les amidons de légumineuses, et notamment les amidons de pois, au sens de la présente invention, pouvaient convenir pour ce rôle, notamment ceux dont le taux d'amylose est compris entre 30 et 52%, de préférence compris entre 30,5 et 45%, de préférence encore entre 31 et 40%. Ce taux est avantageusement compris entre 31,5 et 39,5%.

La demanderesse en conclut que ces constatations sont surprenantes et inattendues et s'opposent aux démarches poursuivies jusqu'à maintenant avec les amidons particulièrement riches en amylose, notamment les amidons de maïs riches en amylose, en particulier ceux dont la richesse est de l'ordre de 70%, voire davantage.

Hors la teneur en amylose, la matière sèche globale de la composition adhésive est un paramètre majeur pour le niveau de performances en termes de résistance à l'eau.

5           On a constaté que cette notion est d'autant plus importante dans le cas d'une composition adhésive selon l'invention, élaborée à partir des amidons de légumineuses, notamment, de l'amidon de pois et que, plus particulièrement dans ce cas, elle conditionne  
10           fortement le degré de résistance à l'eau.

          Plus précisément, sans résine formolée, ni résine synthétique de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe, sans l'intervention, non plus, de tout autre agent améliorant la résistance à l'eau, la demanderesse  
15           considère que, pour satisfaire aux exigences en termes de résistance à l'eau, en particulier, européennes traduites par le test FEFCO n°9, il est nécessaire d'utiliser, dans le cas de l'élaboration à partir d'amidon de légumineuses, plus particulièrement,  
20           d'amidon de pois, une composition adhésive dont la matière sèche soit supérieure à 26% environ, de préférence d'au moins 28% environ.

          Par contre, et en comparaison, il a été aussi constaté qu'il existait des moyens aisément accessibles,  
25           faciles à mettre en œuvre, pour passer outre ces recommandations, moyens qui consistent à utiliser, de façon complémentaire et en quantités faibles, au prix de modifications minimales des formules, des agents améliorant la résistance à l'eau. Ces agents sont  
30           choisis, en particulier, parmi des sels comme les sulfates, en particulier, de zinc, de cuivre ou d'alumine, le phosphate de diammonium ou encore un composé porteur de zirconium.

Le sulfate d'alumine, notamment, est un produit facilement disponible. Souvent préconisé dans les brevets, largement utilisé tant en papeterie qu'en cartonnerie, son intervention est le plus souvent justifiée par la nécessité de la présence d'ions  $Al^{+++}$  dans la partie humide de la machine à papier, pour des fonctions connues telles qu'une correction de pH permettant, notamment, l'arrêt d'une réaction enzymatique (brevet japonais JP 49.143) ou le gonflement de l'amidon (brevet US 3,487,033, par exemple), pour le contrôle d'une viscosité (brevet US 3,622,388, par exemple), quelquefois, pour une fonction très particulière comme, par exemple, une action de nettoyage (brevet US 4,018,959). Parallèlement, son utilisation n'a pourtant jamais été suggérée aux fins précises d'amélioration de la résistance à l'eau.

De façon plus précise encore, des ajouts en quantités tout à fait raisonnables de l'un de ces sels judicieusement choisis permettent d'accéder, pour de très bons effets de résistance à l'eau respectant la norme européenne, à des compositions dont la matière sèche est seulement supérieure à 20% environ, de préférence égale ou supérieure à 22%.

Selon une variante préférée de l'invention, l'agent améliorant la résistance à l'eau est le sulfate de zinc.

D'une autre façon encore, il reste possible d'utiliser, dans le cadre de la mise en place d'une composition adhésive selon l'invention, les résines couramment ajoutées pour l'obtention d'une résistance à l'eau convenable, telles que les résines formolées, comme les résines urée-formol, cétone-formol, résorcine-formol, phénol-formol, ou non formolées, présentant

généralement une capacité de pontage et / ou un caractère hydrophobe intrinsèque.

Dans un tel contexte, on considère qu'il est possible de réduire sensiblement, et dans la plupart des cas, la quantité utile de ladite résine, quelle qu'en soit la nature et / ou de diminuer la matière sèche de la colle. On peut ainsi envisager, de façon raisonnable, des matières sèches d'environ 24%, de préférence supérieures à cette valeur, notamment égales ou supérieures à 26%.

Les différents aspects de la présente invention, relatifs aux moyens accessibles pour satisfaire aux exigences de résistance à l'eau, notamment européennes, vont être décrits de façon plus détaillée à l'aide des exemples qui ne sont aucunement limitatifs.

Exemple 1 :

On élabore une composition adhésive selon l'invention, de type « Stein-Hall », à partir d'un amidon de pois présentant une richesse en amidon supérieure à 95%, une teneur en protéines de 0,38% et en substances colloïdales inférieure à 1%.

La richesse en amylose dudit amidon est de 36,7%.

On conduit son élaboration de façon similaire à celle pratiquée couramment pour l'utilisation unique d'amidon de blé, en parties primaire et secondaire.

On aboutit aux formules comparatives dont les paramètres essentiels sont les suivants :

	Amidon de pois	Amidon de blé
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
amidon	41 g	45 g
chauffage	45°C	45°C
Soude pure et eau	4,5g/10 ml	4,5g/10 ml
Agitation	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> :	675 ml	675 ml



eau		
amidon	332,5 g	330 g
borax	4 g	4 g
agitation	10 minutes	10 minutes
<u>Caractéristiques</u>		
Viscosité Lory	25 secondes	26 secondes
Viscosité Brookfield	370 mPa.s	360 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	104 secondes	109 secondes
Indice de réfraction	4,2	4,3
Viscosité Lory :		
après 2 min.	27,5 secondes	30 secondes
après 5 min.	30,5 secondes	34,5 secondes
Après 10 min.	35 secondes	43 secondes

On procède à un collage de type « Double face » :

Pt de gélatinisation -partie secondaire après assemblage	53°C	53,5°C
Collage à vert - 95°C sur appareil Strohlein		
temps ouvert O.T. 0	6,2 secondes	6,8 secondes
temps ouvert O.T. 5	4,4 secondes	4,2 secondes
« Pin Adhesion à sec »		
6,5 s. de chauffe à 95°C	41,1 daN	41,1 daN

On constate ainsi que le comportement, tant  
5 rhéologique qu'en termes de point de gélatinisation et  
de qualité des collages produits, de compositions  
adhésives obtenues à partir d'amidon de pois conformes à  
l'invention, est très proche de celui présenté par des  
compositions élaborées avec l'amidon de blé.

10 Les mises en œuvre sont en outre très voisines.

Exemple 2 :

On procède à une comparaison sur la base de  
compositions traditionnelles de type « Stein-Hall ».

Plus précisément, une première composition comprend un amidon de maïs dans sa partie primaire, et une fécule de pomme de terre dans sa partie secondaire.

5 On établit, comparativement, une formule permettant d'accéder à une composition ne contenant qu'un seul et même amidon de pois, tant en partie primaire que secondaire, en l'occurrence l'amidon de pois décrit dans l'exemple 1.

10 Les compositions réalisées correspondent ainsi aux mises en œuvre suivantes :

- Formule A : Amidon de maïs / Fécule de p. de terre,
- Formule B : Amidon de pois / Amidon de pois.

Matières : primaire secondaire	amidon de maïs fécule de pomme de terre	amidon de pois amidon de pois ( invention)
<u>Partie primaire</u> : eau	116	132,4
amylacé	14	12,2
Chauffage	45°C	42°C
Soude (pure)	1,5	1,36
agitation	15 minutes	10 minutes
<u>secondaire</u> : eau	177	191,4
température	25°C	25°C
Borax	2 x 0,4	1,2
amylacé	108	106
agitation	15 minutes	10 minutes
<u>Total : eau</u>	296,6	328,6
<u>Total amylacé</u>	122	118,2
<u>Matière sèche globale</u>	29,25%	26,65%
<u>Viscosité Lory</u>	25 secondes	24 secondes
<u>température</u>	33°C	33°C

15 Les compositions, témoin à partir de la formule A d'une part, selon l'invention à partir de la formule B d'autre part, sont ensuite soumises à des essais comparatifs, à partir de différents papiers, dans le

cadre de la fabrication de cartons dits « Double face » (DF) et « Double - double » (DD).

On constate qu'il est tout à fait possible de maintenir, avec les deux types de formulation A ou B, les mêmes caractéristiques relatives à la dépose de colle et à l'épaisseur du film.

Un examen attentif, mais simple, effectué au sortir de la machine, montre un collage de meilleure qualité à l'utilisation de la composition adhésive selon l'invention, comparativement à la formule témoin. Il y apparaît d'ailleurs, aussi, visiblement plus sec.

Le sentiment d'un meilleur collage est confirmé par un examen en pile, appréciation confortée par le fait que les cartons assemblés avec l'amidon de pois ne « fument » pas en pile, au contraire des cartons confectionnés avec fécule de pomme de terre.

Exemple 3 :

On procède à la préparation de compositions adhésives, obtenues avec amidon de pois, conformément à l'invention, ou amidon de blé, selon l'exemple 1.

On recherche une bonne résistance à l'eau en ajoutant, en fin de préparation, à l'une et à l'autre de ces compositions, 7% de résine LYSPAC 1070 L, calculés par rapport à la quantité d'amidon.

Après ajout de la résine, les caractéristiques des colles sont les suivantes :

Caractéristiques des colles	Amidon de pois (invention)	Amidon de blé
Viscosité Lory	22 secondes	18 secondes
Viscosité Brookfield	280 mPa.s	320 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	97 secondes	100 secondes
Indice de réfraction	7,2	7,3
Viscosité Lory :		
Après 2 min.	30,5 secondes	35 secondes
Après 5 min.	41 secondes	47 secondes
Après 10 min.	64 secondes	77,5 secondes
Pt de gélatinisation -partie secondaire après assemblage	56,5°C	57,25°C
Collage à vert - 95°C sur appareil Strohlein OT = 0	170 mJ	145 mJ
Energie humide (Strohlein)	215 mJ	135 mJ
Test FEFCO n°9 - après 24 h	100%	60%
Test FEFCO n°9 - après 48 h	100%	40%

On observe que les caractéristiques de viscosité de la composition adhésive obtenue à partir de l'amidon de pois sont, en présence de résine, tout à fait intéressantes, notamment quand on les compare à des compositions couramment utilisées, ici, élaborées avec l'amidon de blé.

La stabilité de la viscosité des compositions adhésives selon l'invention, après ajout de la résine, est remarquable.

Les performances de ces compositions, tant en énergie humide (« Pin Adhesion » humide) que dans le cadre des contraintes européennes du test FEFCO n°9, sont assez exceptionnelles.

#### Exemple 4 :

On procède à la préparation de compositions correspondant aux formules A et B de l'exemple 2.

On ajoute en fin de préparation, respectivement :

Pour la formule A, 1,66%, comptés en sec, d'une résine "cétone" - formol, pauvre en formol libre, à 40% de matières sèches, par rapport à la colle totale,

5 Pour la formule B, 0,77%, comptés en sec, de la même résine, soit une réduction de dose de plus de 50%.

On procède à la réalisation de collages dans les mêmes conditions expérimentales que dans l'exemple 1 puis, sur les cartons obtenus, à des mesures de « Pin Adhesion » à l'état humide, selon la norme TAPPI  
10 Standard T-821 om-87.

On constate que la formulation de type B, caractérisée par la présence du seul amidon de pois et par une quantité de résine très sensiblement réduite, permet un gain de 19% de la résistance selon le Pin  
15 Adhesion à l'état humide, gain exprimé comparativement à la formulation de type A, avec amidon de maïs et féculé de pomme de terre.

Exemple 5 :

On reprend, dans cet exemple, une démarche de  
20 comparaison entre l'amidon de blé et l'amidon de pois.

Une première phase consiste à tenter de vérifier et confirmer les tendances observées dans l'exemple 1.

Une seconde phase consiste à trouver une formulation qui permette d'atteindre la résistance à  
25 l'eau souhaitée et soit parallèlement exempte de toute résine formolée ou même de toute résine synthétique de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe.

On choisit, pour tenter d'obtenir les meilleurs résultats, soit de satisfaire aux contraintes émises  
30 dans le cadre du test FEFCO n°9, d'ajouter du sulfate d'alumine en quantités suffisantes.

Comme on constate (tableau ci-après), il est alors préférable de modifier légèrement la formule.

- Amidon de blé présentant un taux d'amylose de 21% -  
Evolution des paramètres :

	Formule de base	Formule avec sulfate d'Al	Formule avec sulfate d'Al, modifiée
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de blé	43 g	43 g	49 g
Soude pure et eau	5g/10ml	5g/10ml	6g/10ml
chauffage	45°C	45°C	45°C
Agitation	10 minutes	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml	630 ml
Amidon de blé	377 g	377 g	371 g
borax	4 g	1 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g	2 g
Caractéristiques			
Viscosité Lory	24 secondes	20 secondes	23 secondes
Viscosité Brookfield	470 mPa.s	500 mPa.s	490 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	116 secondes	116 secondes	87 secondes
Indice de réfraction	4,0	6,8	4,7
Viscosité Lory après 2 min.	29 secondes	29 secondes	25 secondes
Après 5 min.	34 secondes	44 secondes	27 secondes
Après 10 min.	40 secondes	84 secondes	31,5 secondes
Pt de gélatinisation (partie secondaire après assemblage)	52°C	55,5°C	52°C

On peut s'apercevoir que la démarche consistant  
5 simplement à procéder à l'ajout de sulfate d'alumine  
sans autre précaution n'est pas satisfaisante. Dans ce  
cas, l'évolution de la colle au stockage n'est pas  
acceptable, compte tenu de l'intensité du phénomène.

De même, on doit considérer que le point de  
10 gélatinisation n'est plus optimal.

Ces observations conduisent à un aménagement nécessaire de la formule.

Dans le cas présent, il est préconisé, pour un bon équilibre, de remplacer 3 parties de borax par 2 parties  
5 de sulfate d'alumine.

Performances de collage à l'état humide :

Collage à vert sur appareil Strohlein - 140°C OT = 0	520mJ	465 mJ	495mJ
Energie humide (Strohlein)			
Avec mûrissement 24 h	50 mJ	55mJ	75 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	60mJ	70 mJ	80 mJ
Test FEFCO n°9			
Avec mûrissement 24 h	0	0	0
Avec mûrissement 1 semaine	0	0	0

Bien que les collages réalisés soient satisfaisants, notamment en termes de collage « à  
10 vert », on ne peut pas, avec l'amidon de blé, espérer la plus minime satisfaction en termes de résistance à l'eau, notamment selon le test FEFCO n°9.

- Amidon de pois présentant les caractéristiques suivantes :
- 15 - un taux d'amylose de 35,3%,
- un taux de protéines de 0,21%,
- une pureté supérieure à 96%,
- une teneur en matières colloïdales inférieure à 1%,
- une teneur en lipides totaux de 0,03%.
- 20 - Evolution des paramètres :

	Formule de base	Formule avec sulfate d'alumine, modifiée
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
Amidon de pois	39 g	43 g
chauffage	45°C	45°C
Soude pure et eau	5g/10ml	5g/10ml
Agitation	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml
Amidon de pois	381 g	377 g
borax	4 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g

Caractéristiques		
Viscosité Lory	22 secondes	22,5 secondes
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	530 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	102,5 secondes	92,5 secondes
Indice de réfraction	4,1	4,5
Evolution au repos (Lory)	25 secondes	24 secondes
Après 2 minutes	29 secondes	27,5 secondes
Après 5 minutes	32,5 secondes	31,5 secondes
Après 10 minutes	51°C	51,5°C
Point de gélatinisation (partie secondaire après assemblage)		

Les modifications nécessaires, opérées dans la formule contenant du sulfate d'alumine, sont tout à fait mineures, dès lors que l'on respecte ici une règle consistant à remplacer trois parties de borax par deux parties de sulfate d'alumine.

Ainsi, on atteint des caractéristiques relatives à l'évolution de la viscosité particulièrement satisfaisantes et adaptées en termes de fonctionnement de la machine et des circuits de circulation de colle.



Collage à vert sur appareil Strohlein 140°C OT = 0	520 mJ	520 mJ
Energie humide (Strohlein)		
Avec mûrissement 24 h	185 mJ	250 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	200mJ	220 mJ
Test FEFCO n°9		
Avec mûrissement 24 h	60%	100%
Avec mûrissement 1 semaine	60%	100%

Parallèlement à un fonctionnement adapté, de telles compositions permettent d'atteindre une résistance à l'eau certaine, insuffisante sans ajout de sulfate d'alumine, mais répondant totalement, avec ce sel d'usage courant, aux normes européennes en vigueur qui exigent une tenue au trempage de la totalité des éprouvettes, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter la moindre résine synthétique, en particulier formolée.

#### Exemple 6 :

Le principe de cet exemple consiste à appréhender l'importance du paramètre « matière sèche des colles » sur les performances que nous sommes susceptibles d'atteindre avec l'amidon de pois, en particulier, de résistance à l'eau.

L' amidon de pois est celui considéré dans l'exemple 5 :

	Formule « Amidon de pois » 28% MS		Formule « Amidon de pois » 22% MS	
	Sans sulfate d'alumine	Avec sulfate d'alumine	Sans sulfate d'alumine	Avec sulfate d'alumine
<u>Partie primaire:</u> eau	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de pois	33 g	41 g	40 g	50 g
chauffage	45°C	45°C	45°C	45°C
Soude pure et eau	3,5g/10ml	5g/10ml	4,2g/10ml	5g/10ml
<u>agitation</u>	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>Partie secondaire</u> eau	630 ml	630 ml	720 ml	720 ml
Amidon de pois	379 g	379 g	290 g	280 g
borax	4 g	1 g	4 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g	sans	2 g
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.

On peut élaborer, de façon très satisfaisante, des compositions adhésives selon l'invention, à des extraits secs aussi différents que 22 et 28%.

Caractéristiques				
Viscosité Lory	21,5 sec.	23 sec.	21 sec.	24 sec.
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	550 mPa.s	360 mPa.s	520 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	93 sec.	90 sec.	80,5 sec.	92 sec.
Indice de réfraction	3,5	4,3	3,7	4,7
Viscosité Lory :				
Après 2 minutes	23 sec.	24,5 sec.	21 sec.	26 sec.
Après 5 minutes	26,5 sec.	28 sec.	23,5 sec.	30 sec.
Après 10 minutes	31,5 sec.	31,5 sec.	27,5 sec.	34 sec.
Pt de gélatinisation				
partie secondaire				
Avant assemblage	51°C	50°C	50°C	50°C
Après assemblage	52°C	51,5°C	51,5°C	52°C

Ces compositions adhésives selon l'invention présentent des caractéristiques satisfaisantes, tant en termes de rhéologie qu'en ce qui concerne l'indice de réfraction  $n_D$  et les points de gélatinisation.

Collage à vert sur appareil Strohlein 140°C OT = 0	525 mJ	530 mJ	430 mJ	430 MJ
Energie humide (Strohlein) Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	230 mJ 240 mJ	225 mJ 225 mJ	140 mJ 145 mJ	170 mJ 190 mJ
Test FEFCO n°9 Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	100% 100%	100% 100%	0 40%	20% 80%
Test « Pin Adhesion » à sec	32 daN	40 daN	40 daN	45 daN

5 La différence entre les résultats obtenus, en termes de résistance à l'eau, à 22% et à 28% de matières sèches, est tout à fait significative.

Ces essais montrent qu'il est nécessaire de respecter une matière sèche minimale pour prétendre à  
10 des résultats de résistance à l'eau respectant la norme européenne qui exige la tenue de toutes les éprouvettes pendant au moins 24 heures.

#### Exemple 7 :

Différents sels sont ici utilisés comme agents  
15 d'amélioration de la résistance à l'eau, en lieu et place du sulfate d'alumine précédemment considéré.

Les essais ont été réalisés sur des compositions adhésives élaborées à partir d'amidon de pois, se présentant à 22% de matières sèches soit, délibérément,  
20 dans des conditions réputées difficiles.

	Sans agent améliorant	Sulfate d'alumine	Sulfate de zinc	Phosphate de diammonium
<u>partie primaire eau</u>	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de pois	40 g	50 g	49 g	50 g
chauffage	45°C	45°C	45°C	45°C
Soude pure et eau	4,2g/10ml	5g/10ml	5g/10ml	5g/10ml
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>partie secondaire eau</u>	720 ml	720 ml	720 ml	720 ml
Amidon de pois	290 g	280 g	281 g	280 g
borax	4 g	1 g	1 g	1 g
Sulfate d'alumine	-	2 g	-	-
Sulfate de zinc	-	-	2 g	-
Phosphate de diammonium	-	-	-	2 g
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>Caractéristiques</u>				
Viscosité Lory	21 sec.	24 sec.	22sec.	21 sec.
Viscosité Brookfield	360mPa.s	520mPa.s	530mPa.s	480 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	80,5 sec.	92 sec.	94,5sec.	82,5 sec.
Indice de réfraction	3,7	4,7	4,4	4,7
Viscosité Lory				
Après 2 minutes	21 sec.	26 sec.	27 sec.	23,5 sec.
Après 5 minutes	23,5 sec.	30 sec.	31 sec.	26,5 sec.
Après 10 minutes	27,5 sec.	34 sec.	38,5sec.	37 sec.
Pt de gélatinisation (partie secondaire)				
Avant assemblage	50°C	50°C	51,5°C	52,5°C
Après assemblage	51,5°C	52°C	52°C	54°C

Les sulfates d'alumine et de zinc ont le meilleur comportement en termes de développement de viscosité et de l'évolution de celle-ci dans le temps.

Collage à vert appareil Strohlein Temps ouvert OT = 0	430 mJ	430 mJ	440 mJ	395 mJ
Energie humide (Strohlein)				
Avec mûrissement 24 h	140 mJ	170 mJ	180 mJ	160 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	145 mJ	190 mJ	190 mJ	170 mJ
Test FEFCO n°9				
Avec mûrissement 24 h	-	20%	100%	40%
Avec mûrissement 1 semaine	40%	80%	100%	60%
Test « Pin Adhesion » à sec	40 daN	45,1 daN	46,7 daN	47,65 daN

Les tests sur Strohlein, qu'ils soient de collage « à vert » ou relatifs à l'énergie humide et surtout, les résultats obtenus au test FEFCO n°9, établissent une même hiérarchie favorable au sulfate de zinc, particulièrement bénéfique à la résistance à l'eau.

Elle l'est, en effet, davantage que le sulfate d'alumine dans la mesure où ce sel de zinc permet de répondre à l'exigence de la norme européenne, dès l'instant où la composition adhésive présente une matière sèche d'au moins 22%.

Cette matière sèche est à peine plus élevée que celle d'une formulation traditionnelle, plus ou moins polyvalente, hors résistance à l'eau.

On vérifie aussi, à partir des résultats enregistrés avec le phosphate de diammonium, qu'il n'y a pas corrélation entre les mesures de « Pin Adhesion » à l'état humide et le test FEFCO n°9.

#### Exemple 8 :

Le principe de cet exemple consiste en des essais établissant, de façon comparative, les performances

présentées en termes de résistance à l'eau et jugées selon la norme européenne FEFCO n°9, par :

5        - Une formule « Stein-Hall » avec amidon de pois (identique à celui de l'exemple 5, soit à 35,3% d'amylose) conforme à l'invention en primaire et en secondaire, à 28%MS et,

10       - Une formule « Stein-Hall » avec amidon de maïs contenant 70% d'amylose en support, et amidon de maïs en secondaire, conformément au brevet EP 0 627 478, à 28%MS,

aucune d'elles ne contenant, comme décrit dans ledit brevet, un quelconque agent autre, susceptible de conférer, ou de renforcer la résistance à l'eau.

	Amidon de pois / amidon de pois	Amidon de maïs à 70% d'amylose / Amidon de maïs
<u>Partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
amylacé	33 g	70 g
chauffage	45°C	55°C
Soude pure et eau	3,5g/10ml	8,5g/20ml
agitation	10 min.	10 min.
<u>Partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml
amylacé	379 g	350 g
borax	4 g	3,5 g
agitation	10 min.	10 min.

15       Les deux formulations sont élaborées de façon bien différentes, notamment en ce qui concerne l'importance de l'amidon primaire, la nécessité de chauffe et la quantité d'agent alcalin.

Caractéristiques		
Viscosité Lory	21,5 sec.	23 sec.
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	1180 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	93 sec.	114 sec.
Indice de réfraction	3,5	6,3
Viscosité Lory		
Après 2 minutes	23 sec.	28,5 sec.
Après 5 minutes	26,5 sec.	33,5 sec.
Après 10 minutes	31,5 sec.	40,5 sec.
Pt de gélatinisation		
partie secondaire		
avant assemblage	51°C	
après assemblage	52°C	53°C

La différence notée entre les indices de réfraction est à attribuer essentiellement aux parts d'amidon primaire envisagées.

5        Outre le fait que la formule à base d'amidon de  
pois selon l'invention ne comporte qu'une seule matière  
première amylacée, à la différence de la formule faisant  
apparaître une qualité riche en amylose, spécifique et  
coûteuse, on note que la viscosité Brookfield élevée,  
10        obtenue avec l'utilisation d'amidon riche en amylose  
dans le primaire, pour une même viscosité Lory, par  
écoulement, traduit l'observation d'une colle  
notoirement plus courte et plus flasque, éventuellement  
susceptible de réduire la vitesse, et pour laquelle les  
15        réglages de machine sont certainement à modifier.

Parallèlement, l'évolution de la viscosité dans le  
temps, plus rapide dans ce cas, est néfaste.

Collage à vert- appareil Strohlein 140°C - OT = 0	525 mJ	535 mJ
Energie humide (Strohlein)		
Avec mûrissement 24 h	230 mJ	235 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	240 mJ	240 mJ
Test FEFCO n°9		
Avec mûrissement 24 h	100%	40%
Avec mûrissement 1 semaine	100%	100%

Si les valeurs de collage à vert, favorables à la vitesse, ou d'énergie nécessaire à la séparation à l'état humide sont voisines, les résultats obtenus par le test FEFCO n°9, sont sensiblement différents et significativement à l'avantage de la formule « amidon de pois / amidon de pois » conforme à l'invention.

Exemple 9 :

Cet exemple illustre le cas plus particulier de l'élaboration d'une colle selon le procédé connu de l'homme de l'art sous le nom de procédé « MINOCAR », consistant en la confection d'un support (primaire) comprenant essentiellement des granules d'amidon de pois partiellement gonflés, auquel une partie secondaire, constituée d'amidon de pois granulaire, est ajoutée.

Il est ainsi possible de parvenir, par exemple, à la formule suivante :

1 - confection de la partie primaire :

Eau : 10,

Amidon de pois (identique à celui de l'exemple 5, soit à 35,3% d'amylose) : 143,

Réglage de la température à 33°C,

Solution, à 4,9 de soude pure pour 10 d'eau, introduite en 5 minutes,

Agitation à 1750 tours par minute,

Arrêt de la réaction, par le sulfate d'alumine, après 11 minutes,



2 - Introduction du secondaire :

eau : 209,

amidon de pois (35,3% d'amylose) granulaire : 285,

eau : 79,

5 borax : 2,0,

Agitation à 1750 tours par minute, pendant 15 minutes.

Les caractéristiques présentées par la colle sont les suivantes :

10 Viscosité Lory : 15,5 secondes,

Viscosité Brookfield : 730 mPa.s,

Indice de refraction: 1,9,

Point de gélatinisation : 46,5°C.

15 Une telle colle permet de prétendre aux performances essentielles suivantes :

Collage à vert- appareil Strohlein 110°C - OT = 0	250 mJ
Energie humide (Strohlein) Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	185 mJ 190 mJ
Test FEFCO n°9 Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	80% 100%

Dans le cadre d'un apport calorique limité, les performances, notamment en termes de résistance à l'eau selon le test FEFCO n°9 sont jugées excellentes.

20 Exemple 10 :

Le principe de cet exemple consiste en un objectif un peu plus particulier encore, soit l'élaboration d'un produit prêt à l'emploi qui puisse présenter les performances de collage souhaitées et satisfaire aussi  
25 aux exigences de résistance à l'eau, en particulier selon le test FEFCO n°9.

Les travaux concernés par cet exemple ont pris en compte des éléments essentiels tels que matière sèche à l'utilisation et nature de la matière amylacée pré-solubilisée, ainsi que son éventuelle modification, notamment chimique.

Une formulation, particulièrement satisfaisante d'un point de vue technique et attrayante sous l'aspect du prix de revient, est ainsi établie :

	Participation (en pourcentage)
Amidon de maïs à 70% d'amylose, pré-gélatinisé	5,8
Amidon de pois à 35,3% d'amylose, pré-gélatinisé	5,8
Amidon de pois à 35,3% d'amylose, granulaire	85,75
Carbonate de sodium	1
Chaux éteinte	0,7
borax	0,95

Une colle est confectionnée, par ajout d'eau, de façon à présenter une matière sèche égale à 28%.

Elle présente les caractéristiques suivantes :

Viscosité Lory	28 secondes
Viscosité Brookfield	450 mPa.s
Indice de réfraction	4,8
Point de gélatinisation	52,5°C

Les mesures de viscosité à l'écoulement (Lory) et au cisaillement (Brookfield) traduisent la qualité de texture constatée à cette confection de colle.

Le point de gélatinisation est tout à fait adapté à l'usage.

Collage à vert- appareil Strohlein 140°C - OT = 0	625 mJ
Energie humide (Strohlein) Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	260 mJ 270 mJ
Test FEFCO n°9 Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	100% 100%

Les résultats apparaissent particulièrement intéressants, que ce soit en termes de collage à vert, d'énergie humide et, notamment, de résistance à l'eau selon le test FEFCO n°9.

**REVENDICATIONS**

1. Composition adhésive caractérisée en ce  
5 qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant  
une partie primaire, constituée essentiellement  
d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire,  
comportant essentiellement un amidon non  
gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans  
10 laquelle:
- l'amidon de la partie primaire comprend un  
amidon choisi dans le groupe constitué par  
les amidons de légumineuses natifs et  
modifiés, les amidons de céréales natifs  
15 et modifiés, et les amidons de tubercules  
natifs et modifiés, seuls ou en mélange  
entre eux, et,
  - lorsque l'amidon de la partie primaire  
comprend un amidon de légumineuses,  
20 l'amidon de la partie secondaire est alors  
choisi dans le groupe constitué par les  
amidon de légumineuses natifs, les  
amidon de céréales et de tubercules  
natifs et modifiés ayant une teneur en  
25 amylose inférieure à 30%, seuls ou en  
mélange entre eux, et,
  - lorsque l'amidon de la partie primaire est  
un amidon de céréales ou de tubercules  
natif ou modifié, l'amidon de la partie  
30 secondaire comprend au moins un amidon de  
légumineuses natif,
- lesdits amidons de légumineuses présentant par  
ailleurs une pureté supérieure à 90%, de  
préférence supérieure à 95%, et plus

5           préférentiellement encore supérieure à 98%,  
parallèlement à des teneurs inférieures à 1%  
(sec/sec) en matières colloïdales et / ou résidus  
fibreux, et inférieures à 1% (sec/sec) en  
protéines, et une teneur en amylose comprise  
entre 30 et 52% (sec/sec).

10           2. Composition adhésive caractérisée en ce  
qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant  
une partie primaire, constituée essentiellement  
d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire,  
comportant essentiellement un amidon non  
gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans  
laquelle :

- 15           - l'amidon de la partie secondaire est un  
amidon de légumineuses natif, et  
- l'amidon de la partie primaire est  
éventuellement un amidon de légumineuses  
natif ou modifié,

20           lesdits amidons présentant une pureté élevée,  
supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%,  
plus avantageusement encore supérieure à 98%,  
parallèlement à des teneurs faibles, par exemple  
et respectivement, inférieure à 1% (sec/sec) en  
25           matières colloïdales et en résidus fibreux, et  
inférieure à 1% en protéines, et une teneur en  
amylose comprise entre 30 et 52%.

30           3. Composition adhésive selon la revendication 1  
ou 2, caractérisée en ce que la teneur en amylose  
du ou des amidons de légumineuses est comprise  
entre 30,5 et 45%, de préférence supérieure à 31%  
et inférieure à 40%, notamment comprise entre 31,5  
et 39,5% (sec/sec).

5 4. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 10 et 40%, en poids, d'amidon de légumineuses, par rapport à la totalité de ladite composition.

10 5. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend 0,3 à 5%, en poids, d'une substance alcaline, par rapport à la totalité de ladite composition.

15 6. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient 0,01 à 5%, en poids par rapport à l'amidon total, de borax ou de tout autre composé chimique porteur de bore.

20 7. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 26% environ, de préférence égale ou supérieure à 28%.

25 8. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'un agent chimique choisi parmi les sulfates, notamment, de  
30 zinc, d'alumine ou de cuivre, les composés porteurs de zirconium ou le phosphate de diammonium.

9. Composition adhésive selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 20% environ, de préférence égale ou supérieure à 22%.

5

10. Composition adhésive selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 24% environ, de préférence égale ou supérieure à 26%.

10

11. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'une résine choisie dans le groupe constitué des résines formolées et des résines synthétiques non formolées.

15

12. Procédé de préparation de carton ondulé, caractérisé en ce qu'il comprend, au moins une fois, les étapes suivantes:

20

- application sur les sommets des cannelures d'une bande de papier préformée, d'une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 11,
- application d'un papier ou d'un carton plat sur les sommets de cannelures ainsi revêtus de la composition adhésive,
- séchage.

25

13. Carton ondulé comprenant une composition adhésive selon les revendications 1 à 11.

30

14. Carton ondulé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il présente une

résistance à l'eau selon les critères définis par le test FEFCO n°9.

- 5 15. Carton ondulé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe constitué par les cartons dits « simple face », « double face », « triple cannelure », les cartons dits lourds, les cartons présentant un nombre de cannelures supérieur à 3, et / ou des
- 10 micro-cannelures.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03158

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J103/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 587 332 A (CHRISTOPHER C. LANE ET AL.) 6 May 1986 (1986-05-06) cited in the application column 9, line 51 - column 11, line 38	1
X	US 5 454 863 A (MICHAEL T. FORAN ET AL.) 3 October 1995 (1995-10-03) cited in the application column 3, line 18 - line 22 column 5, line 17	1
A	US 5 641 349 A (TIMOTHY C. KOUBEK ET AL.) 24 June 1997 (1997-06-24) column 8, line 20 - line 32	
A	US 3 444 109 A (ALEXANDER J. GOLICK ET AL.) 13 May 1969 (1969-05-13) column 5, line 29 - line 50	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2004

Date of mailing of the international search report

30/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03158

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4587332	A	06-05-1986	AT 55772 T	15-09-1990
			AU 569378 B2	28-01-1988
			AU 3923685 A	05-09-1985
			CA 1261825 A1	26-09-1989
			DE 3579243 D1	27-09-1990
			DK 87485 A	29-08-1985
			EP 0153705 A2	04-09-1985
			ES 8606414 A1	01-10-1986
			FI 850826 A ,B,	29-08-1985
			JP 6099481 B	07-12-1994
			JP 60210602 A	23-10-1985
			NO 850800 A ,B,	29-08-1985
US 5454863	A	03-10-1995	US 5393336 A	28-02-1995
			AT 179449 T	15-05-1999
			AU 663256 B2	28-09-1995
			AU 6328594 A	08-12-1994
			BR 9402139 A	04-07-1995
			CA 2124611 A1	02-12-1994
			DE 69418090 D1	02-06-1999
			DE 69418090 T2	23-12-1999
			EP 0627477 A1	07-12-1994
			ES 2134292 T3	01-10-1999
			JP 7076677 A	20-03-1995
US 5641349	A	24-06-1997	AU 4767196 A	14-08-1996
			CA 2210455 A1	01-08-1996
			EP 0805840 A1	12-11-1997
			JP 10503803 T	07-04-1998
			WO 9623038 A1	01-08-1996
US 3444109	A	13-05-1969	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 03/03158

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C09J103/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 587 332 A (CHRISTOPHER C. LANE ET AL.) 6 mai 1986 (1986-05-06) cité dans la demande colonne 9, ligne 51 - colonne 11, ligne 38 -----	1
X	US 5 454 863 A (MICHAEL T. FORAN ET AL.) 3 octobre 1995 (1995-10-03) cité dans la demande colonne 3, ligne 18 - ligne 22 colonne 5, ligne 17 -----	1
A	US 5 641 349 A (TIMOTHY C. KOUBEK ET AL.) 24 juin 1997 (1997-06-24) colonne 8, ligne 20 - ligne 32 -----	
A	US 3 444 109 A (ALEXANDER J. GOLICK ET AL.) 13 mai 1969 (1969-05-13) colonne 5, ligne 29 - ligne 50 -----	

☐

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 6818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lensen, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Démarche Internationale No

PCT/FR 03/03158

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4587332	A	06-05-1986	AT 55772 T	15-09-1990
			AU 569378 B2	28-01-1988
			AU 3923685 A	05-09-1985
			CA 1261825 A1	26-09-1989
			DE 3579243 D1	27-09-1990
			DK 87485 A	29-08-1985
			EP 0153705 A2	04-09-1985
			ES 8606414 A1	01-10-1986
			FI 850826 A ,B,	29-08-1985
			JP 6099481 B	07-12-1994
			JP 60210602 A	23-10-1985
			NO 850800 A ,B,	29-08-1985
US 5454863	A	03-10-1995	US 5393336 A	28-02-1995
			AT 179449 T	15-05-1999
			AU 663256 B2	28-09-1995
			AU 6328594 A	08-12-1994
			BR 9402139 A	04-07-1995
			CA 2124611 A1	02-12-1994
			DE 69418090 D1	02-06-1999
			DE 69418090 T2	23-12-1999
			EP 0627477 A1	07-12-1994
			ES 2134292 T3	01-10-1999
			JP 7076677 A	20-03-1995
US 5641349	A	24-06-1997	AU 4767196 A	14-08-1996
			CA 2210455 A1	01-08-1996
			EP 0805840 A1	12-11-1997
			JP 10503803 T	07-04-1998
			WO 9623038 A1	01-08-1996
US 3444109	A	13-05-1969	AUCUN	